



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 36 10 645 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 36 10 645.3-43
㉑ Anmeldetag: 29. 3. 86
㉒ Offenlegungstag: 2. 10. 86
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 4. 92

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 L 75/04
C 08 L 71/02
C 08 K 5/29
C 08 J 3/24
C 08 G 18/48
C 08 G 18/62
C 08 L 29/04
C 08 L 33/00
C 08 L 1/26
C 09 K 3/10
F 16 J 15/14

DE 36 10 645 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
29.03.85 JP P 60-67108

⑦③ Patentinhaber:
Toyoda Gosei Co., Ltd., Haruhi, Aichi, JP

⑦④ Vertreter:
Vetter, E., Dipl.-Ing. (FH), Pat.-Anw., 8900 Augsburg

⑦② Erfinder:
Iwasa, Tadanobu, Haruhi, Aichi, JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
CA 11 33 650

⑤④ Wasserquellende Zusammensetzung

DE 36 10 645 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wasserquellende Zusammensetzung. Die Erfindung betrifft insbesondere eine wasserquellende Zusammensetzung, die an Stellen in Fahrzeugen, Gebäuden, verschiedenen Maschinen und ähnlichem anwendbar ist, welche wasser- oder feuchtigkeitsdicht sein müssen.

In Fahrzeugen, Gebäuden, Maschinen, etc. werden Stellen, die wasser- oder feuchtigkeitsdicht sein müssen, mit einem Dichtungsmittel gefüllt, um ein Eindringen von Wasser oder Feuchtigkeit zu verhindern.

Unter den Dichtungsmitteln, welche im Stand der Technik bekannt sind, gibt es wasserquellende Dichtungsmittel, die aus einem polymeren Grundmaterial (hauptsächlich einem Kautschuk) und aus einem wasserquellenden Polymer, wie Stärke, und einem Polyacrylat bestehen.

Wenn ein Dichtungsmittel lange Zeit in Fahrzeugen, Gebäuden, Maschinen, etc. verwendet wird, können sich an abgedichteten Stellen aufgrund seines Zerfalls und/oder Kontraktion, verursacht durch den Einfluß von ultravioletten Strahlen, Hitze oder ähnlichem oder aufgrund von Verformung der Fahrzeuge, Gebäude, Maschinen, etc., Lücken oder Spalte bilden. Daraus resultiert, daß seine Dichtungswirkung dazu neigt, im Laufe der Zeit abzunehmen. Wenn es jedoch mit Wasser oder Feuchtigkeit in Berührung kommt, quillt ein wasserabsorbierendes Polymer, welches darin enthalten ist, und vergrößert das Volumen des Dichtungsmittels. Als Folge davon, können Lücken oder Spalte, die sich an abgedichteten Stellen gebildet haben, automatisch aufgefüllt werden und die Dichtungsfunktion eines wasserquellenden Dichtungsmittels kann daher über einen langen Zeitraum aufrechterhalten werden.

Es ist jedoch ein langer Zeitraum, z. B. bis zu einer Woche, bis zur Vollendung der Quellung erforderlich, da ein Kautschuk, das Grundmaterial eines solchen Dichtungsmittels, eigentlich eine hydrophobe Substanz und mit Wasser inkompatibel ist.

Solch ein wasserquellendes Dichtungsmittel ist deshalb nutzlos, wenn eine schnelle Quellung erforderlich ist, wie z. B. bei einem Regen. Aus diesem Grund wurden wasserquellende Dichtungsmittel nur in solchen Fällen angewendet, in denen ein schneller Schutz gegen Wasser nicht erforderlich war.

Durch die Erfindung soll die Aufgabe gelöst werden, eine wasserquellende Zusammensetzung herzustellen, die in der Lage ist, mit einer hohen Quellrate schnell zu quellen, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt.

Die Aufgabe besteht darin, ein wasserquellendes Dichtungsmittel herzustellen, das in der Lage ist, schnell zu quellen, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, um die Lücken aufzufüllen, die sich in Fensterrahmen von Fahrzeugen und Gebäuden oder an Verbindungen verschiedener Maschinen gebildet haben.

Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch eine Zusammensetzung gelöst, welche 5 bis 200 Gewichtsteile eines wasserabsorbierenden Polymers und 5 bis 50 Gewichtsteile eines Isocyanates pro 100 Gewichtsteile eines Additionsproduktes aus einem niedermolekularen Polyolefinpolyol mit Hydroxylgruppen an seinen Molekülen und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 5000, und Ethylenoxid enthält.

Weitere Ziele der Erfindung werden beim Verstehen der erläuterten Ausführungsformen offensichtlich, welche beschrieben oder auf welche in den beigefügten Ansprüchen hingewiesen wird, und verschiedene Vorteile, auf die hier nicht verwiesen wurde, werden einem Fachmann bei der Anwendung der Erfindung in der Praxis deutlich.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen detailliert beschrieben.

In der Erfindung werden Polyolefinpolyole verwendet, welche an den Molekülenden Hydroxylgruppen aufweisen und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 5000 haben.

Eines der Kennzeichen der niedermolekularen Polyolefinpolyole besteht darin, daß die Hydroxylgruppen, die sie enthalten, in der Lage sind, mit verschiedenen Substanzen verschiedene Reaktionen einzugehen.

Außerdem sind die niedermolekularen Polyolefinpolyole in hohem Maße mit Kautschuken kompatibel, welche ausgezeichnete Wetter-, Alterungs- und Ozonbeständigkeit aufweisen, wie vulkanisierte Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymerkautschuks und Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuke. Niedermolekulare Polyolefinpolyole haben auch den Vorteil, daß aus einer Mischung eines oder mehrerer Polyolefinpolyole mit einem oder mehreren Kautschuken oder durch Auftragen der Polyolefinpolyole selbst auf die Oberfläche eines geformten Kautschukprodukts geformte Kautschukprodukte mit ausgezeichneten Eigenschaften erhalten werden können. Deshalb können niedermolekulare Polyolefinpolyole als Ausgangsmaterial für eine wasserquellende Zusammensetzung sehr geeignet sein.

Der Erfinder hat herausgefunden, daß die Polyhydroxypolyolefine in der Gegenwart eines Aminkatalysators mit Ethylenoxid Additionsreaktionen eingehen und ein äußerst hydrophiles Produkt ergeben.

Es wurde auch herausgefunden, daß wenn das Additionsprodukt mit einem verseiften Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer (ein wasserabsorbierendes Polymer) und einem Isocyanat (Vernetzungsmittel) versetzt wurde und einer Härtingsreaktion unterworfen wurde, ein Produkt erhalten werden konnte, welches beim Eintauchen in Wasser eine sehr hohe Quellungsrate aufweist.

Der Erfinder hat die gleichen Versuche mit verschiedenen wasserabsorbierenden Polymeren durchgeführt, wie mit Carboxymethylzellulosen, hydrolysierten Polyacrylonitrilen, hydrolysierten Polyacrylsäuren, einer Mischung aus Stärke und hydrolysierten Polyacrylonitrilen und einer Mischung aus Stärke und Natriumpolyacrylaten, und erhielt fast dieselben Ergebnisse. Diese wasserabsorbierenden Polymere werden in einer Menge von 5 bis 200 Gewichtsteilen, vorzugsweise 50 bis 200 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile des genannten niedermolekularen Polyolefinpolyol-Ethylenoxid-Additionsprodukts beigemischt. Wenn die Menge des wasserabsorbierenden Polymers mehr als 200 Gewichtsteile beträgt, weist die resultierende Zusammensetzung eine übermäßige Quellung auf. Andererseits sind wenigstens 5 Gewichtsteile des wasserabsorbierenden Polymers erforderlich, um eine brauchbare Quellungsrate zu erhalten.

Die Menge Isocyanate, die als Vernetzungsmittel verwendet wird, beträgt vorzugsweise ungefähr 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des genannten Polyhydroxypolyolefin-Ethylenoxid-Additionsprodukts. Als

Bedeutung
entweder

oder

Me
 $\text{C}-\text{C}$
 ||
 O
 O
Aethylmeth.

OH
 $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2$
 ||
 CH_3

Beispiele von Isocyanaten, die in der Erfindung verwendet werden, können Diisocyanate, wie Toluoldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, hydriertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Xyloldiisocyanat, hydriertes Xyloldiisocyanat, 1,6-Hexamethylenendiisocyanat und Isophorondiisocyanat; und multifunktionelle Isocyanate, wie 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat und Tris-(p-isocyanat-phenyl)-thiophosphat genannt werden.

Um die Vernetzungsreaktion der Isocyanate zu beschleunigen, kann die Reaktionsmischung erhitzt werden. Es ist auch möglich, einen Härtingsbeschleuniger zu verwenden, wie Zinnoctylat, etc., um die Vernetzungsreaktion bei Raumtemperatur schnell ablaufen zu lassen. Bei der Herstellung der wasserquellenden Zusammensetzung der Erfindung können das niedermolekulare Polyolefinpolyol-Ethylenoxid-Additionsprodukt und das wasserabsorbierende Polymer in einem Innenmischer zusammengeknetet werden, und das Isocyanat kann danach hineingemischt werden, um die Vernetzungsreaktion zu bewirken. Es ist auch möglich, dem gekneteten Produkt solche Additive für Kautschuke beizumischen, wie 1) Antioxidantien, z. B. 2,6-Di-t-butyl-p-cresol, 2,6-Di-t-butyl-4-ethylphenol, etc.; 2) Mittel zur Erhöhung der Alterungsbeständigkeit, z. B. Phenyl- α -naphthylamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, etc.; 3) Füllstoffe, z. B. Ruß, Calciumcarbonat, Ton und hydrierte Kieselsäure; und 4) Weichmacher, z. B. Dioctylsebacat, Mineralöle, etc.

Die so erhaltene wasserquellende Zusammensetzung kann so wie sie ist oder nachdem sie zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel versetzt worden ist, um ihre Viskosität zu senken, als Dichtungsmittel verwendet werden.

Durch die Anwendung der wasserquellenden Zusammensetzung an Fensterrahmen in Fahrzeugen und Gebäuden oder an Verbindungen in verschiedenen Maschinen, kann das Eindringen von Wasser und Feuchtigkeit beim Hereinregnen durch die Lücken, die sich in den Fensterrahmen und an den Verbindungen gebildet haben, verhindert werden, da die Zusammensetzung ziemlich schnell quillt, wenn sie mit Wasser oder einer sehr feuchten Atmosphäre in Verbindung kommt.

Außerdem ist die wasserquellende Zusammensetzung der Erfindung in hohem Maße mit Naturkautschuk und verschiedenen synthetischen Kautschuken kompatibel. Die Zusammensetzung kann deshalb in Form einer Mischung mit einem Kautschuk zur Herstellung eines geformten Produkts, wie Dichtungen, Packungen, Manschetten, Dichtungsringe und Dichtungstreifen (Dichtungsmittel für Fensterrahmen von Fahrzeugen (rolling stocks)), verwendet werden. Die gleichen wasser- und feuchtigkeitsabdichtenden Wirkungen können bei der Anwendung solcher geformter Produkte erreicht werden.

Beispiel

Einhundert (100) Gewichtsteile Polyhydroxypolyolefin-Ethylenoxid-Additionsprodukt (MKU-111 von Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.), welches an seinen Molekülen Hydroxylgruppen aufweist (Hydroxylwert = 28,2 mg KOH/g) und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 5000 hat, 100 Gewichtsteile verseiftes Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer (Sumika Gel SP-520 von Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 Gewichtsteile FEF-Ruß und 20 Gewichtsteile paraffinhaltiges Verfahrensol (Weichmacher) wurden in einer offenen 8-Inch-Trommel bei einer Temperatur von 30°C 10 Minuten lang geknetet.

Zu dem gekneteten Produkt wurden 10 Gewichtsteile 1,6-Hexamethylenendiisocyanat hinzugefügt und die erhaltene Mischung wurde 1 Stunde auf 150°C erhitzt, um eine wasserquellende Zusammensetzung A zu ergeben.

Wasserquellende Zusammensetzungen B, C, D und F wurden in gleicher Weise wie oben hergestellt, mit der Ausnahme, daß das verseifte Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer (Sumika Gel SP-520) in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen verwendet wurde. In dieser und in anderen Tabellen bedeutet "Teile" "Gewichtsteile".

Tabelle 1

Wasserquellende Zusammensetzung	Verseiftes Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer (Sumika Gel SP-520)
B	30 Teile
C	50 Teile
D	100 Teile
E	150 Teile
F	200 Teile

In den Vergleichsbeispielen 1 bis 4, welche im folgenden beschrieben werden, sind wasserquellende Dichtungsmittel dargestellt, die zum betreffenden Stand der Technik gehören.

Vergleichsbeispiel 1

In einem BR-Typ-Bumbury-Mischer wurden die Komponenten aus Tabelle 2 vermischt und die erhaltene Mischung in einer offenen 8-Inch-Trommel 10 Minuten bei einer Temperatur von 50°C geknetet. Zu dieser Mischung wurden anschließend 2 Gewichtsteile Schwefel, je 1 Gewichtsteil 2-Mercaptobenzothiazol, Tetramethylthiuramdisulfid und Zinkdimethyldithiocarbamat (Vulkanisationsbeschleuniger) zugegeben. Nach dem Kneten wurde die erhaltene Mischung 30 Minuten bei 150°C stehengelassen, um ihre Vulkanisation zu erzielen.

DE 36 10 645 C2

Tabelle 2

5	EPDM	100 Teile
	FEF-Ruß	60 Teile
	Abgesetztes Calciumcarbonat	30 Teile
	Paraffinhaltiges Weichmacheröl	100 Teile
	Stearinsäure	1 Teil
	Zinkoxid	5 Teile
10	Verseiftes Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer	10 Teile

Die wasserquellenden Dichtungsmittel der Vergleichsbeispiel 2 bis 4 wurden in gleicher Weise wie bei Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das verseifte Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer in den in Tabelle 3 angegebenen Mengen verwendet wurde.

Tabelle 3

Vergleichsbeispiel	verseiftes Polyvinylalkohol-Acrylsäure-Copolymer
20	2
	30 Teile
	3
	50 Teile
	4
	100 Teile

In den Vergleichsbeispielen 5 bis 8, welche im folgenden beschrieben werden, wurden Polyhydroxypolyolefine anstelle des Additionsproduktes von Polyhydroxypolyolefin und Ethylenoxid verwendet.

Vergleichsbeispiel 5

Einhundert (100) Gewichtsteile Polyhydroxypolyolefin (Polytail-HA von Mitsubishi Chemical Ind. Ltd.), welches an den Molekülen Hydroxylgruppen aufweist und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 5000 hat, 100 Gewichtsteile hydrolysiertes Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer (Sumika Gel SP-520 von Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 Gewichtsteile FEF-Ruß und 20 Gewichtsteile paraffinhaltiges Verfahrensöl (Weichmacher) wurden bei einer Temperatur von 30°C 10 Minuten lang in einer offenen 8-Inch-Trommel geknetet.

Zu dem gekneteten Produkt wurden 15 Gewichtsteile 1,6-Hexamethyldiisocyanat gegeben, und die resultierende Mischung wurde 1 Stunde auf 150°C erhitzt, um eine wasserquellende Zusammensetzung zu ergeben.

Die wasserquellenden Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 6, 7, 8 und 9 wurden in der gleichen Weise wie oben hergestellt, mit der Ausnahme, daß das hydrolysierte Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer (Sumika Gel SP-520) in den in Tabelle 4 angegebenen Mengen verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 9

Eine wasserquellende Zusammensetzung wurde in gleicher Weise hergestellt wie die wasserquellende Zusammensetzung A, mit der Ausnahme, daß 300 Gewichtsteile "Sumika Gel SP-520" pro 100 Gewichtsteile "MKU-111" verwendet wurden. (Die anderen Bestandteile wurden in den gleichen Mengen verwendet.)

Tabelle 4

Vergleichsbeispiel	hydrolysiertes Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymer (Sumika Gel SP-520)
6	30 Teile
7	50 Teile
8	100 Teile

Die so hergestellten wasserquellenden Zusammensetzungen A bis F und die wasserquellenden Zusammensetzungen, die in den Vergleichsbeispielen 1 bis 9 hergestellt wurden, wurden auf eine Größe von 10 x 10 x 10 mm zugeschnitten. Die zugeschnittenen Proben wurden in Wasser von 23°C getaucht, und ihre Quellungsprozentsätze und ihre Quellraten wurden gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. In der Tabelle geben die Zahlen ihre Quellungsprozentsätze an, welche auf das Gewicht bezogen und nach der folgenden Gleichung berechnet wurden:

$$\text{Quellungsprozentsatz} = \frac{(\text{Gewicht nach Quellung}) - (\text{Gewicht vor Quellung})}{(\text{Gewicht vor Quellung})} \times 100(\%)$$

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 5 geht hervor, daß die wasserquellenden Zusammensetzungen A bis F Quellungsprozentsätze und Quellungsraten aufweisen, welche weitaus höher sind als diejenigen der Zusammensetzungen gemäß dem Stand der Technik, die in den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 dargestellt wurden, und ebenso höher sind als diejenigen der Zusammensetzungen, welche in den Vergleichsbeispielen 6 bis 8 hergestellt wurden. Die Probe, welche in Beispiel 9 hergestellt wurde, wies einen übermäßigen Quellungsprozentsatz auf und war nicht in der Lage, ihre ursprüngliche Form beizubehalten.

Tabelle 5

	Zeit (h)									
	0,5	1	2	3	24	48	72	150	240	
Proben										
A	20	55	145	150	151	150	152	151	152	15
B	60	166	440	450	455	450	450	460	450	
C	200	500	1300	1320	1320	1330	1340	1320	1310	
D	350	910	2000	2120	2100	2110	2110	2120	2120	
E	400	1050	2430	2400	2420	2410	2410	2420	2420	
F	430	1180	2670	2690	2670	2680	2680	2670	2670	20
Vergleichsbeisp.										
1	12	15	18	22	34	50	57	77	91	
2	15	18	22	25	51	64	73	95	116	
3	17	21	26	30	56	73	83	106	125	
4	22	26	33	40	75	94	109	145	166	25
5	9	12	15	18	32	46	53	74	88	
6	11	14	18	22	47	60	70	92	110	
7	13	17	22	25	52	68	79	102	121	
8	18	22	28	36	70	90	105	140	161	
9	500	1320	2980	*)	*)	*)	*)	*)	*)	30

*) Die ursprüngliche Form der Probe wurde als Folge der Quellung nicht beibehalten.

Patentansprüche

1. Wasserquellende Zusammensetzung, enthaltend 5 bis 200 Gewichtsteile eines wasserabsorbierenden Polymers und 5 bis 50 Gewichtsteile eines Isocyanates pro 100 Gewichtsteile eines Additionsproduktes aus einem niedermolekularen Polyolefinpolyol mit Hydroxylgruppen an seinen Molekülen und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 5000 und Ethylenoxid.
2. Wasserquellende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Polymer ein Polymer aus folgender Gruppe ist:
verseifte Polyvinylalkohol-Natriumacrylat-Copolymere, Carboxymethylzellulosen, hydrolysierte Polyacrylonitrile, hydrolysierte Polyacrylsäuren, eine Mischung aus Stärke und hydrolysierten Polyacrylonitrilen und eine Mischung aus Stärke und Natriumpolyacrylaten.
3. Verwendung der wasserquellenden Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 als Dichtungsmittel.